

THIN INSULATED WIRE

Publication number: JP6168627

Publication date: 1994-06-14

Inventor: IMAI NORIYUKI; KASHIWAZAKI SHIGERU; TAKAHATA NORIO

Applicant: HITACHI CABLE

Classification:

- international: **H01B3/44; H01B7/02; H01B3/44; H01B7/02; (IPC1-7):**
H01B7/02; H01B3/44; H01B7/34

- european:

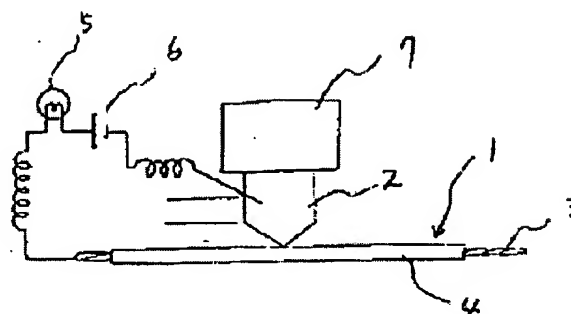
Application number: JP19920320689 19921130

Priority number(s): JP19920320689 19921130

Report a data error here

Abstract of JP6168627

PURPOSE: To improve heat resistance, abrasion resistance and fire resistance and the elongation property by forming an insulating material made of electron beam irradiation cross-linkage type fire-resistant composition, and setting the yielding point stress after the irradiation cross-linkage at a specified value or more. **CONSTITUTION:** An electric wire is coated with the electron beam irradiation cross-linkage type fire-resistant composition at 0.30mm or less of insulating thickness and the yielding point stress after the cross-linking by the electron beam irradiation is set at 25MPa or more to improve the abrasion resistance. The yielding point stress is obtained by performing the tensile test of a tubular sample, from which a conductor is drawn, at 200mm/minute of tensile speed and by subtracting distortion (elongation) curve from the stress (MPa). The abrasion resistance is detected by performing the following test. Namely, a blade electrode at 0.125R of curvature is arranged on a sample wire 1 and pressed by a load 7, and the blade electrode 2 is reciprocated in a block at 1.5mm at 60 times/minute of speed, and the number of reciprocation till a short circuit between the electrode 2 and a conductor 3 is generated is evaluated per each wire 1. As a reference of the evaluation, 200 times or more is desirable. The conductor 3 consists of seven twisted conductive wires at 0.32mm of each outer diameter.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-168627

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	7/02	F 8936-5G		
	3/44	P 9059-5G		
	7/34	A 7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-320689

(22)出願日 平成4年(1992)11月30日

(71)出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72)発明者 今井 規之

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

(72)発明者 柏崎 茂

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

(72)発明者 高畑 紀雄

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

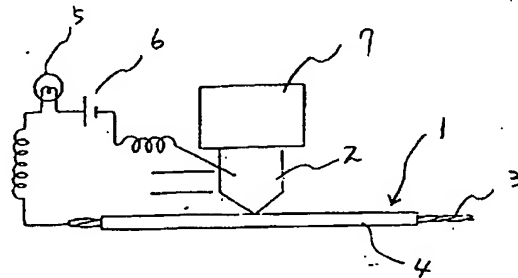
(74)代理人 弁理士 絹谷 信雄

(54)【発明の名称】 薄肉絶縁電線

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は良好な耐熱性、耐摩耗性、難燃性及び伸びを兼ね備えた新規な薄肉絶縁電線を提供するものである。

【構成】 本発明は、導体上に被覆される絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を電子線照射架橋性難燃組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力が25以上であることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体上に被覆される絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を電子線照射架橋性難燃組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力が25MPa以上であることを特徴とする薄肉絶縁電線。

【請求項2】 導体上に被覆される絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を、密度0.935(g/cm³)以上のポリエチレン100重量部に対して難燃剤3~20重量部及び架橋助剤を配合した樹脂組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力が28~35MPaであることを特徴とする薄肉絶縁電線。

【請求項3】 導体上に被覆される絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を、密度0.935(g/cm³)以上のポリエチレン100重量部に対して、難燃剤3~20重量部、ハイドロタルサイト0.5~10重量部、架橋助剤及び酸化防止剤を配合した樹脂組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力が28~35MPaであることを特徴とする薄肉絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車用耐熱低圧電線に係り、特に絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車用電線にはJASO D-608、JASO D-611に示されているように、導体上にポリエチレンやPVC等の絶縁体を絶縁厚0.5mm~0.8mmの厚さで被覆したものが多く用いられている。

【0003】また、エンジン周囲等、特に難燃性及び耐熱性が要求される場合は、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレン等をベースポリマとして用いたポリエチレン中に、ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンの併用系等からなる難燃剤を約20~50重量部の範囲で添加して難燃化させた難燃架橋ポリエチレン電線が用いられている。

【0004】また、ハロゲン系難燃剤を難燃剤として添加した場合は、さらに照射時に発生するハロゲンを補足するために安定剤としてポリエチレン中に三塩基性硫酸塩やハイドロタルサイト等を約0.5~10重量部の範囲で添加することも一般的に知られている。また、耐熱性を付与する方法としてはフェノール系及び硫黄系酸化防止剤を併用して添加する方法が一般的であり、さらに高度な耐熱性が要求される場合には、通常、その添加量を増量させる方法がとられている。

【0005】また、架橋技術に関しては、ポリエチレンの架橋度、機械的特性等の向上に有効な手段として電子

線照射時に架橋助剤を添加する方法が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、現在、自動車の軽量化、省スペース化の動きに伴い、電線絶縁体の大幅な薄肉化が要求されている。

【0007】しかしながら、上述したような従来から用いられていた絶縁体を単に薄肉化すると、耐久性や耐摩耗性が著しく低下してしまう問題点があり、その実現は容易ではなかった。例えば、従来技術の絶縁体厚さ0.5mmの電線に使用される難燃架橋ポリエチレン材料を用い、絶縁厚0.2mmの電線を試作し、評価したところ、薄肉化により、後述するスクレーブ摩耗が約500回から1~2回と大幅に低下してしまい、また、後述する耐熱性でクラックが生ずる等の課題が明らかとなった。

【0008】そのため、架橋助剤の添加量を増やしてスクレーブ摩耗を向上させることも考えられるが、架橋度が高くなると伸びが著しく低下してしまい、逆に架橋度を低くすると耐摩耗性が極端に低下してしまうため、両特性の両立が極めて困難であるなど単なる従来技術では解決できない。

【0009】そこで、本発明は上述した問題点を有効に解決するために案出されたものであり、その目的は良好な耐熱性、耐摩耗性、難燃性及び伸びを兼ね備えた新規な薄肉絶縁電線を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための第一の発明は導体上に被覆される絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を電子線照射架橋性難燃組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力を25MPa以上としたものである。

【0011】すなわち、前記した通り、絶縁体の薄肉化により耐摩耗性が著しく低下するため、耐スクレーブ摩耗性について鋭意検討を進めた結果、絶縁体の降伏点応力と指数関数的な関係を見出し、電子線照射架橋性難燃組成物を絶縁厚0.30mm以下に被覆し、かつ電子線照射架橋後における降伏点応力を25MPa以上とすることで、耐摩耗性が大巾に向上することが判明し、本発明に至った。尚、本発明で言う降伏点応力は、導体を引き抜いたチューブ状サンプルについて200mm/分の引張速度でもって引張試験を行い、応力(MPa)-歪(伸び)曲線から求めた値である。また、降伏点応力は25MPa以上に調整する必要があるが、25MPaに満たないと耐摩耗性が著しく劣る。

【0012】また、電子線照射架橋性難燃組成物を構成するベースポリマ、配合剤については特に規定するものではなく、電子線照射架橋性難燃架橋組成物を用いた絶縁体の降伏点応力が最終的に25MPa以上であれば良い。また、ベースポリマには例えば、難燃化したポリオ

レフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等）、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド系樹脂等が挙げられる。また、降伏点応力の向上法としては架橋助剤を添加する方法等が有効的である。

【0013】次に、第二の発明は導体上に被覆される絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を、密度0.935 (g/cm³) 以上のポリエチレン100重量部に対して難燃剤3~20重量部及び架橋助剤を配合した樹脂組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力を28~35MPaに調整したものである。

【0014】前記したように、従来技術では耐摩耗性と伸びの両立は極めて困難である。そこで鋭意検討を進めた結果、難燃剤を3~20重量部の特定範囲に低減しても0.3mm以下の薄肉電線では難燃性を保持できること、また、これにより架橋助剤を添加することで相反する伸びとスクレーブ摩耗を高度に両立できることを見出し本発明を完成した。すなわち、組成範囲で降伏点応力を28~35MPaとなるように架橋度を任意の方法、例えば架橋助剤添加量あるいは電子線照射量などの調整を行うことで達成される。尚、ここで言う降伏点応力も上記発明と同様に、導体を引き抜いたチューブ状サンプルについて測定した値である。

【0015】また、本発明で使用するポリエチレンは密度が0.935 (g/cm³) 以上にする必要がある。密度が0.935 (g/cm³) に満たないと、耐摩耗性が劣るからである。また、難燃剤はハロゲン系難燃剤と、三酸化アンチモンであり、両者の比率は4/1~3/1が好ましい。両者の合計添加量が3重量部に満たないと充分な難燃性が付与できない。また、合計添加量が20重量部を越えると、伸び、耐摩耗性が共に低下してしまう。また、架橋助剤はポリエチレンへの混練が可能な3官能基以上のモノマであれば良く、例えばTAIC（トリアリルイソシアヌレート、日本化成（株）製）、TAC（トリアリルシアヌレート、日本化成（株）製）、TMPT（トリメチロールプロパントリアクリレート、日本触媒化学工業（株）製）等が挙げられる。これらの添加量は特に規定しないが、降伏点応力の調整の点から、2~20重量部が好ましい。また、架橋助剤を添加することには①融点約25℃以上では油状の液体である未反応モノマが絶縁体内に残存するために絶縁体への滑性効果が生ずる。②架橋助剤がポリエチレンに結合することでポリエチレンの摩擦係数が低下する、等の効果が考えられる。従って、本発明において架橋助剤添加は必須条件となる。降伏点応力は28~35MPaに調整する必要があり、28MPa以下であると耐摩耗性が劣り、35MPa以上であると伸びが劣る。また、本発明においては、適宜、酸化防止剤、加工助剤、滑剤、着色剤、充填剤等を配合しても良い。

【0016】次に、第三の発明は、導体上に被覆される

絶縁体の厚さが0.3mm以下の薄肉絶縁電線において、上記絶縁体を、密度0.935 (g/cm³) 以上のポリエチレン100重量部に対して、難燃剤3~20重量部、ハイドロタルサイト0.5~10重量部、架橋助剤及び酸化防止剤を配合した樹脂組成物で形成すると共に、電子線照射架橋後における降伏点応力を28~35MPaとしたものである。

【0017】前記した通り、絶縁体の薄肉化で問題となるのは耐摩耗性と耐熱性の著しい低下である。そこで難燃架橋ポリエチレンの耐摩耗性及び耐熱性を向上させるため、従来技術である架橋助剤の添加、酸化防止剤の増量などを試みた。しかし①架橋度が高くなると伸びが低下し、逆に架橋度を低くすると耐摩耗性が低下してしまう。②酸化防止剤添加量の増加に伴い、耐熱性は向上するが耐摩耗性は著しく低下してしまう、等耐摩耗性、伸び及び耐熱性を特性バランスさせることは極めて難しく、単なる従来技術では解決できないことが判った。そこで鋭意検討を進めた結果、難燃剤を3~20重量部の特定範囲に低減しても0.3mm以下の薄肉電線では難燃性を保持できること、さらにこの系に架橋助剤、ハイドロタルサイトを添加することで、スクレーブ摩耗、伸び、耐熱性を高度にバランスできることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の組成範囲で降伏点応力を28~35MPaとなるように架橋度を任意の方法、例えば架橋助剤添加量あるいは電子線照射線量などの調整を行うことで達成される。尚、ここで言う降伏点応力も上記発明と同様に、導体を引き抜いたチューブ状サンプルについて測定した値である。

【0018】以下、本発明で使用するポリエチレン、難燃剤、架橋助剤、安定剤及び酸化防止剤について詳しく説明すると、先ず、ポリエチレンは第二の発明と同様に密度0.935 (g/cm³) 以上のものを用いる必要がある。密度0.935 (g/cm³) に満たないと耐摩耗性が劣ってしまうからである。次に、難燃剤も第二の発明と同様にハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンであり、両者の比率は4/1~3/1が好ましい。両者の合計添加量が3重量部に満たないと充分な難燃性が付与できない。また、合計添加量が20重量部を越えると、伸び、耐摩耗性が共に低下してしまう。次に安定剤にはハイドロタルサイトを用い、例えばDHT-4A（協和化学工業（株）製）が挙げられる。添加量が0.5重量部に満たないと耐熱性の向上が認められず、10重量部を越えると耐摩耗性が低下してしまう。また、架橋助剤はTAIC、TAC、TMPA等といった第二の発明と同様にポリエチレンへの混練が可能な3官能基以上のモノマであればよい。また、酸化防止剤はフェノール系及び硫黄系酸化防止剤を使用するのが好ましく、例えばイルガノックス1010（日本チバカイギー（株）製）、シーノックス412S（白石カルシウム（株）製）などが挙げられる。添加量は特に規定しない

が、過剰に添加した場合、絶縁体の降伏点応力が低下するため、約3重量部程度が適切といえる。また本発明においては適宜、銅害防止剤、加工助剤、滑剤、着色剤、重点剤等を配合しても良い。

【0019】

【作用】本発明の薄肉絶縁電線は電線は上述したような構成のため、高度な耐熱性、伸び、難燃性を保持しつつ耐熱性が大巾に向上するため、大幅な軽量化及び細径化が達成される。従って、自動車は勿論、その他の機器用電線への応用も可能となり、工業上の利用価値が極めて大きい。

【0020】

【実施例】以下、第一発明に係る薄肉絶縁電線の各種実施例及び比較例を表1を参照しながら説明する。

【0021】先ず、外径0.32mmの導線を7本燃合させた導体を9本用意すると共に、これら導体上に、そ*

*れぞれ表1に示した成分の樹脂組成物を被覆した後、電子線架橋して9本の試料電線を作製し、これら各試料電線を図1に示すような方法で耐摩耗性試験を行った。

【0022】図示するように、この耐摩耗性試験は各試料電線1上に、曲率0.125Rのブレード電極2を配置して荷重5Nで押圧し、1.5mmの区間を60回/分の速度で往復動させ、ブレード電極2と導体が短絡するまでの往復回数をそれぞれの試料電線1について評価するものである。そして、耐摩耗性の評価基準としては往復回数が200回以上で良好な耐摩耗性であると判断した。尚、図中3は外径0.32mmの導線を7本燃合させた導体、4は絶縁体、5は表示ランプ、6は電池、7は荷重である。

【0023】

【表1】

項 目	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
配 合 条 件	ミナ3530	—	—	—	—	100	100	50	50
	MZ3530SE	100	—	—	—	—	—	50	—
	エースポリPY-02	—	100	—	—	—	—	—	50
	TPX, DX-845	—	—	100	—	—	—	—	—
	カイナ-460	—	—	—	100	—	—	—	—
	UBE1012 30308	—	—	—	—	100	—	—	—
	デカブロモジフェニルエーテル	7	7	7	4	4	7	25	25
	三酸化アンチモン	2	2	2	1	1	2	7	7
	TAIC	5	3	10	—	—	—	5	—
	照射量(Mrad)	20	25	30	20	15	20	20	20
特 性	降伏点応力 (Hpa)	26	25	32	47	46	23	24	23
	スクレーブ摩耗回数	250	200	300	480	420	10	60	50

【0024】(実施例1) ポリエチレンのハイゼックス5305E(密度:0.953g/cm³, MI:0.8g/10分, 三井ポリケミカル(株)製)100重量部に対し、デカブロモジフェニルエーテル(臭素系難燃剤, 商品名:EB-10, マナック(株)製, 以下デカブロと略す)7重量部、三酸化アンチモン(無機系難燃剤, 商品名:K級三酸化アンチモン, 住友金属鉱山(株)製)2重量部、TAIC(架橋助剤, 日本化成(株)製)5重量部を配合し、加圧ニーダにより200℃で混練した後、ブラベンダ押出機を用い、導体上に厚さ0.20mmの絶縁体を被覆した。シリンダ温度はC1~C3はその順に130, 180, 220℃であり、ネック、ヘッドおよびダイスの温度は220℃とし、押出速度は10m/minである。また、電子線架橋は20Mradの条件で行った。

【0025】その結果、絶縁体の降伏点応力は26MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数も250回であり、良好な耐摩耗性を発揮した。

【0026】(実施例2) ポリプロピレンのエースポリプロPY-02(密度:0.835g/cm³, MI:12g/10分, 三井石油化学工業(株)製)100重量部に対し、デカブロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TAIC3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は25Mradである。

【0027】その結果、絶縁体の降伏点応力は25MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数も200回であり、実施例1と同様に良好な耐摩耗性を発揮した。

【0028】(実施例3) ポリメチルペンテンのTPX DX-845(密度:0.835g/cm³, MI:

8g/10分、三井石油化学工業(株)製)に対し、デカブロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TAIC10重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は25Mradである。

【0029】その結果、絶縁体の降伏点応力は25MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数も300回であり、上記実施例以上に良好な耐摩耗性を発揮した。

【0030】(実施例4)ポリフッ化ビニリデンのカーナ460(密度:1.76g/cm³, MI:0.03g/10分、三菱油化(株)製)に対し、デカブロ4重量部、三酸化アンチモン1重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は20Mradである。

【0031】その結果、絶縁体の降伏点応力は47MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数も480回であり、上記実施例以上にさらに良好な耐摩耗性を発揮した。

【0032】(実施例5)ナイロン12のUBEナイロン3030B(密度:1.76g/cm³, 宇部興産(株)製)100重量部に対し、デカブロ4重量部、三酸化アンチモン1重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は15Mradである。

【0033】その結果、絶縁体の降伏点応力は46MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数も420回といった、良好な耐摩耗性を発揮した。

【0034】(比較例1)ポリエチレンのミラソン3530100重量部に対し、デカブロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は20Mradである。

【0035】その結果、絶縁体の降伏点応力は23MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数は僅か10回であり、耐摩耗性が著しく劣ってしまった。

【0036】(比較例2)ポリエチレンのミラソン3530100重量部に対し、デカブロ25重量部、三酸化アンチモン7重量部、TAIC5重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は20Mradである。

【0037】その結果、絶縁体の降伏点応力は23MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数は60回であり、耐摩耗性が劣ってしまった。

【0038】(比較例3)ポリエチレンのミラソン35

3050重量部、ハイゼックス5305E50重量部に対し、デカブロ25重量部、三酸化アンチモン7重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は20Mradである。

【0039】その結果、絶縁体の降伏点応力は23MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数は50回であり、上記比較例と同様に耐摩耗性が劣ってしまった。

【0040】(比較例4)ポリエチレンのミラソン3530、50重量部、ポリプロピレンのPY-02、50重量部に対し、デカブロ25重量部、三酸化アンチモン7重量部、TAIC1重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。照射量は20Mradである。

【0041】その結果、絶縁体の降伏点応力は24MPaであり、また、スクレーブ摩耗回数は60回であり、上記比較例と耐摩耗性が劣ってしまった。

【0042】このように、本発明は、絶縁体を電子線照射架橋性何年組成物で形成すると共に、降伏点応力を25MPa以上に調整することにより、絶縁体の耐摩耗性を大幅に向上させることができる。

【0043】次に、第二の発明に係る薄肉絶縁電線の各種実施例及び比較例を表2を参照しながら説明する。

【0044】先ず、前記第一の発明と同様に、外径0.32mmの導線を7本燃合わせた導体を10本用意すると共に、これら導体上に、それぞれ表2に示した成分の樹脂組成物を被覆した後、電子線架橋して10本の試料電線を作製し、これら各試料電線の耐摩耗性試験及び水平難燃試験を行った。

【0045】この耐摩耗性試験は前記発明で用いた図1に示す方法と同様であり、耐摩耗性の評価基準も往復回数が200回以上で良好な耐摩耗性であると判断した。

【0046】また、水平難燃試験は図2に示すように、ガスバーナ10上に、長さ約300mmの試料電線1を水平に支持し、その還元炎8の先端を試料電線1の中央部の下側から、10秒間当て、炎を静かに取り去ったとき、試料電線1の炎を消えるまでの時間を調べた。そして、難燃性の評価基準としては消火時間が30秒以内を良好な難燃性であると判断した。尚、図2中9は酸化炎である。

【0047】

【表2】

項 目		実 施 例				比 較 例					
		6	7	8	9	5	6	7	8	9	10
配 合	ミラン3530	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	村キラス3510F	100	100	—	—	100	100	—	—	—	—
	ハキラス305E	—	—	100	—	—	—	100	—	—	—
	ハキラス5000SR	—	—	—	100	—	—	—	100	100	—
	デカカポエニルエーテル	4	11	7	16	2	20	7	7	7	4
	三酸化アンチモン	1	3	2	4	1	5	2	2	2	1
	TAIC	18	—	—	5	5	3	—	—	—	18
	TAC	—	15	—	—	—	—	1	—	—	—
	TMPT	—	—	10	—	—	—	—	25	—	—
条 件 ・ 特 性	照射量(Mrad)	20	20	20	30	20	20	20	20	35	20
	融結力(Hpa)	35	34	32	29	28	28	24	38	28	24
	スレーブ融結(回)	350	380	320	250	220	210	70	400	70	80
	伸び(%)	170	170	190	230	300	50	400	30	300	200
	水平建機(秒)	20	10	15	8	60≤	5	15	15	15	20

【0048】(実施例6) ポリエチレンのネオゼックス3510F(密度: 0.935g/cm³, MI: 1.6g/10分, 三井ポリケミカル(株)製) 100重量部に対し、デカブロモジフェニルエーテル7重量部、三酸化アンチモン1重量部、TAIC18重量部を配合し、加圧ニーダにより200℃で混練した後、ブラベンダ押出機を用い、導体上に厚さ0.20mmの絶縁体を被覆した。シリンダ温度はC1~C3はその順に130、180、220℃であり、ネック、ヘッドおよびダイスの温度は220℃とし、押出速度は10m/minである。また電子線架橋は20Mradの条件で行った。

【0049】その結果、絶縁体の降伏点応力は32MPaであり、また、耐摩耗性、伸び、及び難燃性も良好であった。

【0050】(実施例7) ポリエチレンのネオゼックス3010F(密度: 0.935g/cm³, MI: 1.6g/10分, 三井ポリケミカル(株)製) 100重量部に対し、デカブロ(デカブロモジフェニルエーテル) 11重量部、三酸化アンチモン3重量部、TAC(架橋助剤、日本化成(株)製) 15重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0051】その結果、絶縁体の降伏点応力は34MPaであり、また、耐摩耗性、伸び、及び難燃性も良好であった。

【0052】(実施例8) ポリエチレンのハイゼックス5000SR(密度: 0.954g/cm³, MI: 0.80g/10分, 三井石油化学工業(株)製) 10

0重量部に対し、デカブロ(デカブロモジフェニルエーテル) 7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TMPT(架橋助剤、日本触媒化学工業(株)製) 10重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0053】その結果、絶縁体の降伏点応力は32MPaであり、また、耐摩耗性、伸び、及び難燃性も上記実施例と同様に良好であった。

【0054】(実施例9) ポリエチレンのハイゼックス5000SR 100重量部に対し、デカブロ(デカブロモジフェニルエーテル) 16重量部、三酸化アンチモン4重量部、TAIC5重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0055】その結果、絶縁体の降伏点応力は29MPaであり、また、耐摩耗性、伸び、及び難燃性も上記実施例と同様に良好であった。

【0056】(比較例5) ポリエチレンのポリエチレンのネオゼックス3510F 100重量部に対し、デカブロ2重量部、三酸化アンチモン1重量部、TAIC5重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0057】その結果、絶縁体の降伏点応力は28MPaであり、また、耐摩耗性、伸びは良好だが難燃性が劣ってしまった。

【0058】(比較例6) ポリエチレンのネオゼックス3510F 100重量部に対し、デカブロ20重量部、三酸化アンチモン5重量部、TAIC3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0059】その結果、絶縁体の降伏点応力は28MP

aであり、また、耐摩耗性及び難燃性は良好だが、難燃剤を多量に添加しているため伸びが低下してしまった。

【0060】(比較例7)ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、デカプロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TAC1重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0061】その結果、絶縁体の降伏点応力は24MPaであり、また、伸び及び難燃性は良好だが、耐摩耗性が劣ってしまった。

【0062】(比較例8)ポリエチレンのハイゼックス5000SR100重量部に対し、デカプロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TMPT25重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0063】その結果、絶縁体の降伏点応力は38MPaであり、また、耐摩耗性及び難燃性は良好だが、伸びが低下してしまった。

【0064】(比較例9)ポリエチレンのハイゼックス5000SR100重量部に対し、デカプロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形し、照射量35Mradの条件で照射した。

【0065】その結果、絶縁体の降伏点応力は28MPaであり、伸び及び難燃性は良好だが、耐摩耗性が劣ってしまい、架橋助剤を添加しないと耐摩耗性の向上が認められないことが判った。

【0066】(比較例10)ポリエチレンのミラソン3530100重量部に対し、デカプロ4重量部、三酸化アンチモン1重量部、TAIC18重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出成形した。

【0067】その結果、絶縁体の降伏点応力は24MP

aであり、伸び及び難燃性は良好だが、耐摩耗性が劣ってしまった。

【0068】このように本発明は、導体上に被覆される絶縁体を、密度0.935以上のポリエチレン100重量部に対して難燃剤3~20重量部及び架橋助剤を添加した樹脂組成物で形成すると共に、電子線架橋しつつ降伏点応力を28~35MPaに調整することにより、高度な伸びを保持しつつ難燃性及び耐摩耗性を大巾に向上させた薄肉絶縁電線を得ることができる。

【0069】次に、第三の発明に係る薄肉絶縁電線の各種実施例及び比較例を表3を参照しながら説明する。

【0070】先ず、前記第一及び第二の発明と同様に、外径0.32mmの導線を7本燃合わせた導体を13本用意すると共に、これら導体上に、それぞれ表1に示した成分の樹脂組成物を被覆した後、電子線架橋して13本の試料電線を作製し、これら各試料電線についてそれぞれ耐熱性試験、耐摩耗性試験、水平難燃性試験及び引張試験を行った。

【0071】この耐熱性試験は150℃の恒温槽内で規定の時間加熱した後、12.5mmφの円筒に巻き付け絶縁体の亀裂、変色を調べた。また、耐摩耗性試験は前記発明で行った方法と同様であり、耐摩耗性の評価基準も往復回数が200回以上で良好な耐摩耗性であると判断した。また、水平難燃試験及び耐摩耗性試験は上記発明と同様な方法を用い、同様な評価基準で判断した。また、引張試験は導体を抜き取ったチューブ状の試料で行い、オートグラフを用いて引張速度50mm/minの条件で行った。

【0072】

【表3】

項 目	実 施 例						比 較 例									
	10	11	12	13	11	12	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
配 合	シ72350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	
	材料32510F	100	100	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	
	材料35305E	-	-	100	100	-	-	-	100	100	100	100	100	100	-	
	材料35305E	4	11	7	16	4	11	7	16	2	20	7	7	4	-	
	材料35305E	1	4	2	4	1	3	2	4	1	5	2	2	1	-	
	TAIC	18	-	-	5	18	-	-	-	5	5	5	1	25	18	
	TAC	-	15	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	
	TMPT	-	-	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
	材料35305E	0.5	5	10	2	-	-	-	0.3	15	2	2	2	2	0.5	-
	三塩基性硬脂酸	-	-	-	-	0.5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
条 件	酸化防止剤	3	3	3	3	3	12	3	3	3	3	3	3	3	3	
	照射量(Mrad)	20	25	15	30	20	25	15	30	30	30	30	30	30	20	
	照射回数(回)	32	30	31	28	32	26	30	27	33	29	26	36	24	-	
	摩耗回数(回)	350	300	320	250	350	100	320	100	300	220	70	380	80	-	
	伸び(%)	170	170	190	230	170	220	190	100	270	50	400	30	210	-	
	難燃性	20	10	15	8	20	10	15	8	60	5	15	15	20	-	
	難燃性(秒)	20	10	15	8	20	10	15	8	60	5	15	15	20	-	
	難燃性(秒)	20	10	15	8	20	10	15	8	60	5	15	15	20	-	
	難燃性(秒)	20	10	15	8	20	10	15	8	60	5	15	15	20	-	
	難燃性(秒)	20	10	15	8	20	10	15	8	60	5	15	15	20	-	
特 性	20	10	15	8	20	10	15	8	60	5	15	15	20	-	-	

【0073】（実施例10）ポリエチレンのネオゼックス3510F（密度：0.935g/cm³，MI：1.6g/10分，三井ポリケミカル（株）製）100重量部に対し、ハイドロタルサイト（ハロゲン補足剤、商品名DTH-4A，協和化学工業（株）製）0.5重量部、デカプロ4重量部、三酸化アンチモン1重量部、TAIC18重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、加圧ニーダにより200℃で混練した後、ブラベンダ押出機を用い、導体上に厚さ0.20mmの絶縁体を被覆した。シリンダ温度はC1～C3はその順に130，180，220℃であり、ネック、ヘッドおよびダイスの温度は220℃とし、押出速度は10m/minである。また、電子線架橋は20Mradの条件で行った。

【0074】その結果、絶縁体の降伏点応力は32MPaであり、また、耐熱性、耐摩耗性、伸び、難燃性のいずれも良好であった。

【0075】（実施例11）ポリエチレンのネオゼックス3510F100重量部に対し、ハイドロタルサイト5重量部、デカプロ11重量部、三酸化アンチモン3重量部、TAC15重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押し出し、20Mradの条件で照射した。

【0076】その結果、絶縁体の降伏点応力は30MPaであり、また、耐熱性、耐摩耗性、伸び、難燃性のいずれも良好であった。

【0077】（実施例12）ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト10重量部、デカプロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TMPT10重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押し出し、15Mradの条件で照射した。

【0078】その結果、絶縁体の降伏点応力は31MP

aであり、また、耐熱性、耐摩耗性、伸び、難燃性のいずれも良好であった。

【0079】(実施例13) ポリエチレンのハイゼックス5000SR100重量部に対し、ハイドロタルサイト2重量部、デカブロ16重量部、三酸化アンチモン4重量部、TAIC5重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、30Mradの条件で照射した。

【0080】その結果、絶縁体の降伏点応力は28MPaであり、また、耐熱性、耐摩耗性、伸び、難燃性のいずれも良好であった。

【0081】(比較例11) ポリエチレンのネオゼックス3510F100重量部に対し、三塩基性硫酸鉛(ハロゲン補足剤、商品名:スタビネックスTC、水沢化学(株)製)0.5重量部、デカブロ4重量部、三酸化アンチモン1重量部、TAIC18重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、20Mradの条件で照射した。その結果、絶縁体の降伏点応力は32MPaであり、また、実施例1に比べて耐摩耗性、伸び及び難燃性は同等だが耐熱性が劣ってしまった。

【0082】(比較例12) ポリエチレンのネオゼックス3510F100重量部に対し、三塩基性硫酸鉛5重量部、デカブロ20重量部、三酸化アンチモン5重量部、TAIC15重量部、酸化防止剤6重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、25Mradの条件で照射した。

【0083】その結果、絶縁体の降伏点応力は26MPaであり、また、酸化防止剤の増量で耐熱性の強化は達成されたが、耐摩耗性が低下してしまった。

【0084】(比較例13) ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト0.3重量部、デカブロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TMPT10重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、15Mradの条件で照射した。

【0085】その結果、絶縁体の降伏点応力は30MPaであり、また、耐摩耗性、伸び、難燃性は良好だが、耐熱性が劣ってしまった。

【0086】(比較例14) ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト15重量部、デカブロ16重量部、三酸化アンチモン4重量部、TAIC5重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、30Mradの条件で照射した。

【0087】その結果、絶縁体の降伏点応力は27MPaであり、また、耐熱性、難燃性は良好だが耐摩耗性、伸びが低下してしまった。

【0088】(比較例15) ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト2重量部、デカブロ2重量部、三酸化アンチモン1重量

部、TAIC5重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、30Mradの条件で照射した。

【0089】その結果、絶縁体の降伏点応力は33MPaであり、また、耐熱性、耐摩耗性、伸びは良好だが難燃性が劣ってしまった。

【0090】(比較例16) ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト2重量部、デカブロ20重量部、三酸化アンチモン5重量部、TAIC5重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、30Mradの条件で照射した。

【0091】その結果、絶縁体の降伏点応力は29MPaであり、また、耐熱性、難燃性は良好だが耐摩耗性、伸びが劣ってしまった。

【0092】(比較例17) ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト2重量部、デカブロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TAIC1重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、30Mradの条件で照射した。

【0093】その結果、絶縁体の降伏点応力は26MPaであり、また、耐熱性、難燃性、伸びは良好だが耐摩耗性が劣ってしまった。

【0094】(比較例18) ポリエチレンのハイゼックス5305E100重量部に対し、ハイドロタルサイト2重量部、デカブロ7重量部、三酸化アンチモン2重量部、TAIC25重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、30Mradの条件で照射した。

【0095】その結果、絶縁体の降伏点応力は26MPaであり、また、耐熱性、難燃性、耐摩耗性は良好だが伸びが劣ってしまった。

【0096】(比較例19) ポリエチレンのミラソン3530(密度:0.925(g/cm³), MI:0.25, 三井、デュボンケミカル(株)製)100重量部に対し、ハイドロタルサイト0.5重量部、デカブロ4重量部、三酸化アンチモン1重量部、TAIC18重量部、酸化防止剤3重量部を配合し、実施例1と同様の条件で電線を押出し、20Mradの条件で照射した。

【0097】その結果、絶縁体の降伏点応力は24MPaであり、また、耐熱性、難燃性、伸びは良好だが耐摩耗性が劣ってしまった。

【0098】このように、本発明では絶縁体を、密度0.935以上のポリエチレン100重量部に対して、難燃剤3~20重量部(ハロゲン系難燃剤及び三三かアンチモン添加量の和)、ハイドロタルサイト0.5~10重量部、架橋助剤及び酸化防止剤を配合した樹脂組成物で形成すると共に、電子線架橋しつつ降伏点応力を28~35MPaに調整することにより、高度な耐熱性、伸

17

び、難燃性を保持しつつ耐熱性を大巾に向上させた薄肉絶縁電線を得ることができる。

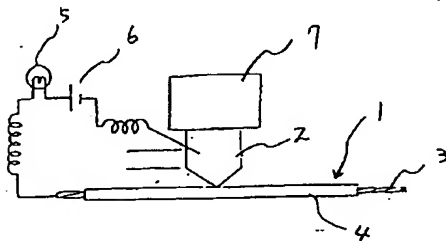
【0099】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、高度な耐熱性、伸び、難燃性を保持しつつ耐熱性が大巾に向上した薄肉絶縁電線が得られるため、その軽量化及び細径化が達成され、自動車は勿論、その他の機器用電線への応用も可能となり、工業上の利用価値が極めて拡大されるといった優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

*10

【図1】



18

*【図1】耐摩耗性試験方法の一実施例を示す概略図である。

【図2】難燃性試験方法の一実施例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 試料電線
- 2 ブレード電極
- 3 導体
- 4 絶縁体

【図2】

